

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-77903

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 25/08

B 3 2 B 25/08

B 2 9 C 47/06

B 2 9 C 47/06

B 3 2 B 5/18

B 3 2 B 5/18

27/32

27/32

C

27/34

27/34

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-241182

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月5日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 三宅 顯隆

愛知県知多郡東浦町緒川市右原2-2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 中村 正一

愛知県知多郡東浦町緒川市右原2-2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 宇野 拓明

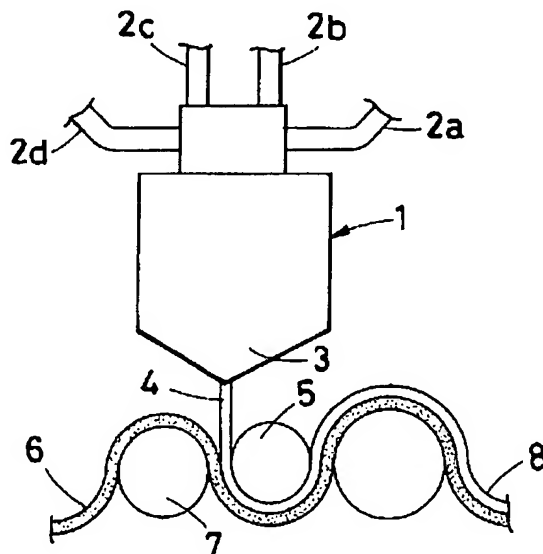
愛知県知多郡東浦町緒川市右原2-2 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 成形用シートおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 物品に良好な接触感や艶消し感を与えることができ、しかも耐傷つき性と耐油性に共に優れている成形用シートを提供する。

【解決手段】 表面層材料、中間層材料、接着層材料、基材層材料を、フィードブロックタイプのTダイ3を備えた4層共押出装置1の樹脂導入管2a、樹脂導入管2b、樹脂導入管2c、樹脂導入管2dへそれぞれ導入し、共押出した。得られた4層積層体シート4をTダイ3から下向きに取出した。積層体シート4を空冷しつつ表面シボ付きの冷却引取ロール5で引取ると共に、別途用意した発泡ポリプロピレンシート6を、冷却引取ロール5とラミネートロール7の間に導入して発泡シート6と積層体シート4を挟圧し、表面層、中間層、接着層、基材層および発泡体層がこの順で積層された成形用シートを得た。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウレタン系熱可塑性エラストマーからなる表面層、ポリアミドまたはポリエステルからなる中間層、接着層、オレフィン系熱可塑性エラストマーを主成分とする基材層がこの順で積層されていることを特徴とする成形用シート。

【請求項2】 基材層の接着層反対面に発泡体層が積層されていることを特徴とする請求項1記載の成形用シート。

【請求項3】 ウレタン系熱可塑性エラストマーからなる表面層、ポリアミドまたはポリエステルからなる中間層、接着層、オレフィン系熱可塑性エラストマーを主成分とする基材層をこの順に有する成形用シートを得るに当たり、各層を構成するための材料を共押出することを特徴とする成形用シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車の内装や、オフィスオートメーション機器・家電製品などのハウジングや、家具、サニタリー製品、日用品、建材内装品などの物品において、人が触ることの多い部位を被覆するように成形され、上記物品に良好な接触感や隠消し感を与える成形用シートに関し、またその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】自動車内装材や建築内装材等においては、従来、基材層としてポリ塩化ビニルからなる層を用いて構成された被覆材が使用されてきたが、ポリ塩化ビニル層を含む被覆材は、製造時に複数の工程を必要とし、リサイクルが困難である等の点から、近年エチレン $\alpha$ -オレフィン共重合ゴムとポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂の混合物からなり、部分的に架橋されてなるオレフィン系熱可塑性エラストマー層を基材層としたシートが用いられるようになって来た。

【0003】しかしながら、これは、オレフィン系熱可塑性エラストマーの使用のために、表面の耐磨耗性が悪く、例えば、人が触ったときに擦れ傷が付いてしまう欠点があった。また、オレフィン系熱可塑性エラストマーは組成物中にオイルを含むため、使用環境の温度上昇に伴って表面がベタツキを生じたり、また炭化水素系溶剤やオイルに侵され易いという問題があった。

【0004】また、特開平2-145331号公報には、オレフィン系熱可塑性エラストマーの耐溶剤性、耐油性、耐傷つき性を改良する目的で、表面にポリアミド、ポリウレタンまたはポリエステルからなる表面層を有する成形体が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】特開平2-145331の構成では、ポリアミド、ポリウレタンまたはポリエステルからなる表面層によって表面の耐傷つき性が改善

される上に、成形体が炭化水素系溶剤やオイルに侵され難くなるが、オイルの触れる条件によってはポリウレタンでは十分な耐油効果が得られない場合があり、また、ポリアミドやポリエステルでは耐傷つき性が十分な場合が多い。

【0006】本発明は、上記の点に鑑み、物品に良好な接触感や隠消し感を与えることができ、しかも耐傷つき性と耐油性に共に優れている成形用シートを提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明による成形用シートは、上記目的を達成すべく工夫されたもので、ウレタン系熱可塑性エラストマーからなる表面層、ポリアミドまたはポリエステルからなる中間層、接着層、オレフィン系熱可塑性エラストマーを主成分とする基材層がこの順で積層されているものである。

【0008】本発明による成形用シートは、さらに、基材層の接着層反対面に発泡体層が積層されているもよい。

【0009】また、本発明による成形用シートの製造方法は、ウレタン系熱可塑性エラストマーからなる表面層、ポリアミドまたはポリエステルからなる中間層、接着層、オレフィン系熱可塑性エラストマーを主成分とする基材層をこの順に有する成形用シートを得るに当たり、各層を構成するための材料を共押出する方法である。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明による成形用シートの表面層に使用されるウレタン系熱可塑性エラストマーは特に限定されないが、ハードセグメントとしてポリウレタンを、ソフトセグメントとしてポリエーテル、アジペート系ポリエステル、カプロラクトン系ポリエステル、ポリカーボネートなどを有するブロック共重合体等が一般的である。これらウレタン系熱可塑性エラストマーのうち、より高い耐油性が要求される場合は、アジペート系ポリエステル、カプロラクトン系ポリエステル、ポリカーボネートタイプのものを用いることが好ましい。

【0011】また、ウレタン系熱可塑性エラストマーには、用いられるイソシアネートにより、耐熱性、耐光性を異にする2つのタイプ（一般に黄変タイプ、無黄変タイプと呼ばれる）がある。本発明による成形用シートを車両内装材等の光の当たる部位に適用する場合は、無黄変タイプのウレタン系熱可塑性エラストマーを用いることが好ましい。

【0012】上記ウレタン系熱可塑性エラストマーは、一般に、分子中にエントロピー弾性を有するゴム成分（ソフトセグメント）と塑性変形を防止するための分子拘束成分（ハードセグメント）とを有していることが多く、成形可能な範囲においては一部架橋構造を有する場合もあるが、広範囲には三次元網目構造を有していな

い。

【0013】表面層の硬さは、所望する感触や、後述する弾性微粒子等の硬さによっても異なるが、一般的にはJIS K 6301のA硬度で好ましくは50～98、より好ましくは75～98である。硬度が低いと一般的に表面層が耐摩耗性に劣り、硬度が高いと表面層の感触が悪くなることもある。

【0014】表面層には表面の艶を消すために樹脂微粒子および／または無機充填材が添加されてもよい。上記微粒子を構成する樹脂の例としては、例えば、ポリウレタン、アクリル ウレタン共重合体、アクリル樹脂、ポリスチレン、スチレン-イソブレン共重合体等が挙げられる。無機充填材としてはシリカ等が例示される。これら樹脂微粒子および／または無機充填材は単独で用いても、2種以上を混ぜて用いてもよい。これらのうち弾性を有する樹脂微粒子、例えば弾性ビーズ等の弾性微粒子が特に好ましい。弾性微粒子の平均粒径は好ましくは1～25 $\mu\text{m}$ の範囲である。平均粒径が1 $\mu\text{m}$ を下回ると、得られたシートに十分なソフトタッチ感や艶消し感が得られず、平均粒径が25 $\mu\text{m}$ を超えると、表面層の厚みにもよるがシートの表面がザラザラとなり感触が劣る場合がある。

【0015】表面層の厚みは好ましくは5～100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは20～100 $\mu\text{m}$ である。但し、表面層が厚くなりすぎると、耐摩耗性、耐油性は向上するが、成形体のコストが高くなり、好ましくない。

【0016】中間層を構成する樹脂としては、ポリアミド、ポリエステルが好ましい。

【0017】ポリアミドとしては、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン6・10、ナイロン6・12、ナイロン6T、ナイロンMXD6、ナイロン6・66、ナイロン6・66・12あるいはこれらの共重合体が例示される。またハードセグメントとしてポリアミド、ソフトセグメントとしてポリエステルやポリエーテルを有するポリアミド系エラストマー等も用いられる。

【0018】ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが挙げられる。またハードセグメントとしてポリエステルを、ソフトセグメントとしてポリエステルやポリエーテルを有するポリエステル系エラストマー等も用いられる。これらポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマーとしては、エーテル成分を有しないものが好ましい。すなわち、ポリアミドエラストマーとしては、ハードセグメントがポリアミド系で、ソフトセグメントがポリエステル系であるものが好ましく、ポリエステルエラストマーとしては、ハードセグメント、ソフトセグメントともにポリエステル系であるものが好ましい。

【0019】中間層を構成する樹脂は、これらポリアミドおよびポリエステルのうち、本発明による成形用シー

トが延伸等の加工に付される際の加工条件に適したものを選定する。

【0020】本発明による成形用シートが真空成形に付される場合は、成形用シートの基材層を構成するオレフィン系熱可塑性エラストマーの真空成形温度が100～160℃の範囲であるため、中間層は好ましくは融点80～200℃、より好ましくは100～180℃の樹脂からなるものである。200℃を超える融点を持つ樹脂を用いた場合は真空成形時の成形性が悪くなる場合がある。また、80℃未満の融点を持つ材料を用いた場合は、真空成形時や成形用シート使用時に界面で剥離が発生し易くなる。真空成形のための中間層の材料としてはナイロン6とナイロン12の共重合体、ナイロン6とナイロン66とナイロン12の共重合体、ナイロン12等が好ましい。

【0021】中間層の厚みは好ましくは5～100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは10～100 $\mu\text{m}$ である。中間層の厚みが5 $\mu\text{m}$ 未満では中間層による耐油性の向上が不十分となる場合がある。逆に厚過ぎる場合は効果が飽和し、経済的にも不利となる。

【0022】接着層を構成する材料としては、基材層を構成する樹脂に相溶する接着性のポリマーが用いられる。このようなポリマーとしては、例えばオレフィン系の材料を変性することにより得られた、水酸基、アミド基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基等の官能基を有するポリマーが好ましい。例えば、酸変性されたSBS（スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体）、酸変性されたSEBS（スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体）、酸変性されたポリプロピレン、酸変性されたポリエチレン等が挙げられる。酸変性は一般的には無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等により行われる。また、カルボン酸の量としては、ポリマーの酸価が1～30mg KOH/gとなる量が好ましい。

【0023】接着層の厚みは好ましくは6 $\mu\text{m}$ 以上である。接着層の厚みが6 $\mu\text{m}$ 未満であると、初期およびシート延伸成形後に中間層との密着が不十分になり、表面層、中間層による耐摩耗性の向上、耐油性の向上が不十分となる場合がある。上限は任意に設定できるが50 $\mu\text{m}$ 以下で十分である。

【0024】また、表面層と中間層の密着が不十分な場合は、表面層と中間層の間に接着層を設けることが好ましい。この接着層は基材層と中間層との接着に用いられる接着層と同一である必要はない。

【0025】基材層の樹脂としては、オレフィン系熱可塑性エラストマーが用いられる。

【0026】ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーの例としては、ハードセグメントとしてポリプロピレンを、ソフトセグメントとしてエチレンを持つものや、エチレンと共に少量のジエン成分を持つもの（順にEPM

すなわちエチレン-プロピレン-メチレン結合、EPDMすなわちエチレン-プロピレン-ジエン-メチレン結合、これらを総称してEPRすなわちエチレン-プロピレンゴムと呼ばれる)、これらをブレンドして得られたものや、これらにさらに有機過酸化物を添加することにより部分架橋したものや、不飽和ヒドロキシ単量体、不飽和カルボン酸の誘導体でグラフト変性したもの、ブチルゴムグラフトポリエチレン等が挙げられる。また、リアクタータイプのTPOやメタロセン触媒を用いて重合されたものも使用可能である。

【0027】基材層は1層に限らず、複数層を積層したものでもよい。基材層の厚みは好ましくは50～1000μmである。

【0028】本発明による成形用シートは、基材層において接着層が積層されている面の反対の面にさらに発泡体層が積層されているものでもよい。発泡体層の材質は特に限定されないが、基材層であるオレフィン系熱可塑性エラストマーと接着が容易であるポリオレフィン系樹脂の発泡体が特に好ましい。発泡体層と基材層を共にポリオレフィン系ポリマーで構成することにより、シート押出時に発泡体層を熱融着するような積層方法が可能となるので、この材料の選択は特に好ましい。このように基材層に発泡体層を積層することにより、シートにクッション性が与えられる。また、発泡体層を構成する材料は、発泡性向上の点から部分的に架橋したものが好ましい。

【0029】発泡体の発泡倍率は好ましくは5～50倍程度、より好ましくは10～40倍である。発泡倍率が低過ぎると、シートへのクッション性の付与が少なく、高過ぎると、シートの強度が低下し、真空成形等の延伸成形時に発泡体層が破断したり、発泡セルが潰れ易くなる。

【0030】本発明による成形用シートには、さらに必要に応じて、顔料、染料等の着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤(例えば、ヒンダードアミン)などの添加剤を加えることができる。

【0031】また、本発明による成形用シートに種々の機能をもたせるために各種機能性付与剤を添加することもできる。機能性付与剤としては、導電性材料、結露防止剤、フォトクロミック化合物、防菌防カビ剤、帯電防止剤などが挙げられる。

【0032】さらに上記シートに意匠性を付与するため印刷等で模様付けを行うことも好ましい。模様は例えば木目調、石模様、ツートンカラー、草模様等であってよい。印刷方法は例えばグラビア印刷、コーターを用いる方法等であってよい。またシート表面には革シボ等のシボ加工が施されてもよい。

【0033】本発明による成形用シートの製造方法は、特に限定されないが、例えば以下のような方法がある。

【0034】1) 表面層、中間層、接着層および基材

層をそれぞれ積成するための4種の組成物を共押出することにより成形用シートを得る。シートが発泡体層を有する場合は下記の2つの方法がある。

【0035】方法1: 上記4種の組成物の共押出後、溶融状態にある基材層側に発泡体層をラミネートする方法(押出ラミネート)。この時、ラミネート用ロールとして表面にエンボスを設けたロールを用い、ラミネートと同時に表面層にエンボスを施してもよい。

【0036】方法2: 上記4種の組成物の共押出によりシート状積層体を得た後、この積層体を再加熱し、加熱された発泡体層と積層する方法。この場合は、発泡体層および/またはシート状積層体の基材層側に、予めホットメルト接着剤等の接着剤を層状に塗布する場合もある。

【0037】共押出の方法としては、フィードブロック法、マルチマニホールド法、フィードブロックとマルチマニホールドの複合、マルチスロットルダイ法等の方法が適宜採用される。

【0038】2) 表面層、中間層および接着層をそれぞれ積成するための3種の組成物を共押出し、シート状積層体を得る。その後、基材層を構成するための組成物から基材層を押出し、基材層の片面に上記積層体をその接着層が基材層側になるように配して、基材層と積層体を1対のロール間で圧着する方法。シートが発泡体層を有する場合は、基材層が積層体の接着層と発泡体層に挟まれるようにこれらを配して1対のロール間で圧着する(サンドイッチラミネート)。

【0039】3) 表面層および中間層をそれぞれ積成するための2種の組成物を共押出し、シート状積層体を得る。その後、接着層および基材層をそれぞれ積成するための2種の組成物を共押出し、シート状積層体を得る。これら2つの積層体を中間層が接着層側になるように配して1対のロール間で圧着する方法。シートが発泡体層を有する場合は、基材層側に発泡体層を配して全体を1対のロール間で圧着する。

【0040】4) 中間層、接着層および基材層をそれぞれ積成するための3種の組成物を共押出し、シート状積層体を得る。その後、別途用意した表面層の片面に上記積層体をその中間層が表面層側になるように配して、表面層と積層体を1対のロール間で圧着する方法。シートが発泡体層を有する場合は、発泡体層を基材層側に配して全体を1対のロール間で圧着する。

【0041】これら1)～4)の方法のうち、1)の方法が簡略かつ密着性良好に成形用シートを製造できるので、最も好ましい。

【0042】本発明による成形用シートは例えば次のように成形加工される。

【0043】1) 成形用シートをその表面層が、得られる成形品の表面となるように予め金型内に配置しておき、成形品本体を構成するための樹脂を金型内に導入し

て射出成形やスタンピング成形によって成形品本体を成形すると同時にシートを成形品本体表面に貼付する。ここで、スタンピング成形の場合は金型に成形品用樹脂を導入した後に金型を閉じ、射出成形の場合は金型を閉じた後、成形品用樹脂を導入する。成形品本体と成形用シートとの密着が悪い場合には、成形用シートの発泡体層側に接着層が設けられる。

【0044】2) 成形用シートを予め熟成形により予備成形し、この予備成形品を表面層が、得られる成形品の表面になるように金型内に配置しておき、成形品本体を構成するための樹脂を金型内に導入して射出成形やスタンピング成形によって成形品本体を成形すると同時にシートを成形品本体表面に貼付する。

【0045】3) 成形用シートを熟成形により成形した後、これに一体的に成形品を成形する。熟成形とは、加熱後、真空成形や空圧成形やプレス成形を行う方法である。成形用シートは樹脂等からなる成形品に貼付される場合もある。この場合は、成形用シートの発泡体層面および/または成形品の表面に接着層が設けられるのが一般的である。真空成形としては一般に雄引き成形、雌引き成形があり、いずれの方法も適用できる。

【0046】成形品本体を構成するための樹脂は、成形品を得るのに通常用いられる材料であればよい。例えば、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ナイロンや、上記のような熱可塑性エラストマー、さらに、これらの材料にガラス繊維や無機充填材、有機繊維等を含ませたものなどが挙げられる。

【0047】本発明による成形用シートは、製品表面に良好な耐傷つき性と良好な感触を与えることができるので、人が触れ易い物品ないしはその部位に好適に適用することができる。

【0048】すなわち、例えば、ドアパネル、インストルメントパネル、ハンドル、ギヤーレバーノブ、ドアノブ、各種スイッチ等の自動車の内装部材、携帯用製品(電話、カセットテープレコーダー、コンパクトディスク、テレビ等)、冷蔵庫、テレビ等の家電製品類のハウジング、スイッチなど、パーソナルコンピュータ、プリンタ、キーボード等のオフィスオートメーション製品類のハウジング、洋式便器の腰掛け部、風呂桶、椅子、マット、棚等のサニタリー製品や浴室製品、バット、ラケット、クラブなどのグリップ等のスポーツ用品、ケース、容器等の日用品、武具製品等のハウジング、その他、ベンチ、椅子、台、ソファ等々に用いることができる。

【0049】

【作用】本発明による成形用シートは、上記の如く構成されているので、物品に良好な接触感や没入感を与えることができ、しかも耐傷つき性と耐油性に共に優れた

ものである。

【0050】

【実施例】以下に、本発明を、実施例と比較例とを対比させつつ詳細に説明する。なお、以下において、「部」とは固形分での重量部を意味する。

【0051】実施例1

a) 表面層材料

熱可塑性ウレタンエラストマー樹脂(モートン社製、PN3429、ポリエステル系無黄変ウレタンJ1S-A 硬度85)100部と、弾性ビーズ(大日本インキ社製、バーノックCFB101-40(クリアー)、ウレタンの弾性ビーズ、平均粒径8 $\mu$ m)90部とを2軸混練押出機で押出し、押出物を冷却後軟質用カッターで所定長さにカットし、ペレットを得た。

【0052】なお、上記押出機での各部の設定温度は次のようにした。スクルー後部:140℃、中間部:160℃、前部:170℃、ダイ部:170℃。

【0053】b) 中間層材料

ナイロン12(ダイセルヒュルス社製、ダイアミドL1940W、融点178℃)。

【0054】c) 接着層材料

酸変性ポリオレフィン(三井石油化学社製、アドマーQF500)。

【0055】d) 基材層材料

熱可塑性オレフィンエラストマー(1)(三井石油化学社製、ミラストマー8030)40部と、熱可塑性オレフィンエラストマー(2)(三井石油化学社製、ミラストマー5030)40部と、直鎖状低密度ポリエチレン(三井石油化学社製、ウルトゼックス2021L)10部と、ポリプロピレン(三井石油化学社製、F650)10部とをペレットブレンドしたもの。

【0056】上記a)、b)、c)、d)の4種の材料をそれぞれ押出機(図示省略)から、図1に示すように、フィードブロックタイプのTダイ3を備えた4層共押出装置1(プラスチック工学研究所社製)の直径40mmの樹脂導入管2a、直径40mmの樹脂導入管2b、直径40mmの樹脂導入管2c、直径50mmの樹脂導入管2dへ導入し、共押出した。得られた4層積層体シート4をTダイ3から下向きに取出した。4層共押出装置1へ導入した各樹脂材料の温度は材料a):180℃、材料b):210℃、材料c):200℃、材料d):220℃であり、Tダイの温度は190℃であった。

【0057】Tダイ3から出た積層体シート4を空冷しつつ金型リップの真下約15cmの位置で表面シボ付きの冷却引取ロール5で引取ると共に、別途用意した発泡ポリプロピレンシート6(発泡倍率25倍、厚み2mm)を、冷却引取ロール5とラミネートロール7の間に導入して発泡シート6と積層体シート4を挟圧し、発泡体シート6を積層体シート4の基材層に圧着してなる発泡体層付き積層体シート8を得た。

【0058】得られた積層体シート7の各層の厚みはそれぞれ表面層：20 $\mu$ m、中間層：7 $\mu$ m、接着層：10 $\mu$ m、基材層：355 $\mu$ mであった。このシートを成形用シート(1)とする。

【0059】実施例2

中間層材料をナイロン6-12(宇部興産社製、7128、融点136℃)に代え、中間層の厚みを15 $\mu$ mとし、押出温度を適宜変更した以外は成形用シート(1)の製造と同様にして成形用シート(2)を得た。

【0060】実施例3

積層体シートに発泡ポリプロピレンシートを積層しなかったこと以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(3)を得た。

【0061】実施例4

中間層の厚みを7 $\mu$ mとした以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(4)を得た。

【0062】実施例5

中間層の厚みを25 $\mu$ mとした以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(5)を得た。

【0063】実施例6

表面層の厚みを15 $\mu$ mとした以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(6)を得た。

【0064】実施例7

表面層の厚みを8 $\mu$ mとした以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(7)を得た。

【0065】実施例8

表面層の材料のうち熱可塑性ウレタンエラストマー樹脂を日本ミラクトン社製の熱可塑性ウレタンエラストマー樹脂(E990P、ポリカーボネート系無黄変ウレタン、JIS-A硬度90)に代えた以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(8)を得た。

【0066】実施例9

中間層の材料をポリエステル系熱可塑性エラストマー(東洋紡績社製、S1001-04、ソフトセグメントとして脂肪族ポリエステルを有する、融点200℃)に代えた以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(9)を得た。

【0067】実施例10

中間層の材料をナイロン6とナイロン12の共重合体(宇部興産社製、7028、融点160℃)に代えた以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(10)を得た。

【0068】実施例11

中間層の材料をナイロン6とナイロン66とナイロン12の共重合体(宇部興産社製、6031G、融点110℃)に代えた以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(11)を得た。

【0069】実施例12

中間層の材料をナイロン6とナイロン66とナイロン12の共重合体(宇部興産社製、6025G、融点85

℃)に代えた以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(12)を得た。

【0070】実施例13

中間層の材料をポリアミド系エラストマー(ダイセルヒュルス社製、ダイアミドPAE E62、ソフトセグメントとしてポリエーテルを有する融点173℃)に代え、厚みを25 $\mu$ mとした以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(13)を得た。

【0071】実施例14

表面層の厚みを3 $\mu$ mとした以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(14)を得た。

【0072】実施例15

中間層の厚みを3 $\mu$ mとした以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(15)を得た。

【0073】実施例16

中間層の材料をナイロン6(三菱化成社製、ノバミッド1020、融点225℃)に代え、厚みを7 $\mu$ mとした以外は成形用シート(13)の製造と同様にして成形用シート(16)を得た。

【0074】比較例1

表面層を形成せず、中間層の厚みを25 $\mu$ mとした以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(17)を得た。

【0075】比較例2

表面層および中間層を形成しなかった以外は成形用シート(2)の製造と同様にして成形用シート(18)を得た。

【0076】比較例3

中間層を形成しなかった以外は成形用シート(7)の製造と同様にして成形用シート(19)を得た。

【0077】評価試験

実施例および比較例で得られた成形用シートを対象にして、下記の項目a)～e)について評価試験を行った。その結果を表1～4に示す。

【0078】a)各層の厚み；光学顕微鏡で各層の断面を観察し、測定した。

b)耐傷つき性；JIS L 0823の学振型摩擦試験機を使用し、JIS L 0803の綿3号を用い、これを荷重500gで30回/分で100往復させ、耐磨耗性試験を行った。往復後のシートの外観を観察し下記の基準で耐傷つき性を評価した。

【0079】傷つき性の評価基準；

- 5：外観変化が全く認められない
- 4：わずかに外観変化が認められるが目立たない
- 3：外観変化がわずかであるが、明らかに認められる
- 2：外観変化がやや著しい
- 1：外観変化がかなり著しい

【0080】c)耐油性；JIS K 6258の3号油を浸した綿をシート上に載せた状態で110℃のオーブンに72時間放置した後、上記耐摩耗性試験を行った。評価基準は上記と同じである。

【0081】d) 真空成形賦形性；遠赤ヒーターによりシートの表面層を120℃、発泡体層を140℃にそれぞれ加熱し、図2に示すように、内径300mm、内部高さ120mmの円形凹所9の底部に複数の真空孔10を有する真空成型用11を用いて、真空成形を行った。成形後のシートのコーナー部の曲率半径を求め、下記基準で真空成形の賦形性を評価した。

【0082】賦形性の評価基準；

5：シートのコーナー部の曲率半径が型のコーナー部の曲率半径の+10%以内である。

【0083】4：シートのコーナー部の曲率半径が型のコーナー部の曲率半径の+20%以内である。

【0084】3：シートのコーナー部の曲率半径が型のコーナー部の曲率半径の+30%以内である。

【0085】2：シートのコーナー部の曲率半径が型のコーナー部の曲率半径の+50%以内である。

【0086】1：全く賦形できない

【0087】e) 加熱シボ保持性；遠赤ヒーターによりシートの表面層を120℃、発泡体層を140℃にそれぞれ加熱し、加熱後のシボの残存率を下記の式で求めた。

【0088】残存率＝成形後シボ深さ／初期シボ深さ×100

【0089】加熱後のシボの残存率により下記基準で加熱シボ保持性を評価した。

【0090】加熱シボ保持性の評価基準；

5：残存率40%以上

3：残存率30%以上

1：残存率30%未満

【0091】実施例で得られた成形用シートは比較例のものに比べいずれの項目においても良好な結果を示した。

【0092】

【表1】

実施例No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
成形用シートNo.	1	2	3	4	5	6
使用材料	表面層	ポリエステル系ウレタン	ポリエステル系ウレタン	ポリエステル系ウレタン	ポリエステル系ウレタン	ポリエステル系ウレタン
	中間層	ナイロン12	ナイロン6-12	ナイロン6-12	ナイロン6-12	ナイロン6-12
	発泡体層	有り	有り	無し	有り	有り
中間層融点(℃)	178	136	136	136	136	136
表皮厚み(μm)	表面層	20	20	20	20	15
	中間層	7	15	15	7	25
	接着層	10	10	10	10	10
	基材層	355	355	355	355	355
耐傷つき性	5	5	5	5	5	5
耐油性	5	5	5	4	5	5
真空成形賦形性	4	5	5	5	5	5
加熱シボ保持性	5	5	5	5	5	5
その他						

【表2】

実施例No.	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
成形用シートNo.	7	8	9	10	11	12
使用 表面層 材料 中間層 発泡体層	ポリエステル 系ウレタン	ポリカ系ウレタン	ポリエステル 系ウレタン	ポリエステル 系ウレタン	ポリエステル 系ウレタン	ポリエステル 系ウレタン
	ナイロン6-12	ナイロン6-12	エステル系 エラストマー	ナイロン6-12	ナイロン6- 66-12	ナイロン6- 66-12
	有り	有り	有り	有り	有り	有り
中間層融点 (℃)	136	136	200	160	110	85
表皮 表面層 厚み 中間層 (μm) 接着層 基材層	8	20	20	20	20	20
	15	15	15	15	15	15
	10	10	10	10	10	10
	355	355	355	355	355	355
耐傷つき性	4	5	5	5	5	5
耐油性	5	5	5	5	5	5
真空成形成形性	5	5	5	5	5	5
加熱シボ保持性	5	5	4	5	4	4
その他						加熱時に表面 面層剝離容易

【表3】

実施例No.	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
成形用シートNo.	13	14	15	16
使用 表面層 材料 中間層 発泡体層	ポリエステル 系ウレタン	ポリエステル 系ウレタン	ポリエステル 系ウレタン	ポリエステル 系ウレタン
	エーテル系 ポリアミド	ナイロン6-12	ナイロン6-12	ナイロン6
	有り	有り	有り	有り
中間層融点 (℃)	173	173	173	225
表皮 表面層 厚み 中間層 (μm) 接着層 基材層	20	3	20	20
	25	25	3	7
	10	10	10	10
	355	355	355	355
耐傷つき性	5	2	5	5
耐油性	3	2	2	5
真空成形成形性	5	5	5	2
加熱シボ保持性	5	5	5	3
その他				

【表4】



比較例No.	比較例1	比較例2	比較例3
成形用シートNo.	17	18	19
使用材料			
表面層	無し	無し	ポリエステル
中間層	ナイロン6-12	無し	系ウレタン
発泡体層	有り	有り	無し
中間層融点 (°C)	136		
表皮			
表面層	0	0	8
厚み			
中間層	25	0	0
(μm)			
接着層	10	10	10
基材層	355	355	355
耐傷つき性	1	1	4
耐油性	1	1	1
真空成形成形性	5	5	5
加熱シボ保持性	5	5	5
その他			

## 【0093】

【発明の効果】本発明による成形用シートは、これによって物品を被覆することによって、物品に良好な接触感や艶消し感を与えることができ、しかも耐傷つき性と耐油性に共に優れたものである。したがって、この成形用シートは、人が触る物品ないしは部位や、オイルが触れる物品ないしは部位に好適に適用できる。

## 【図面の簡単な説明】

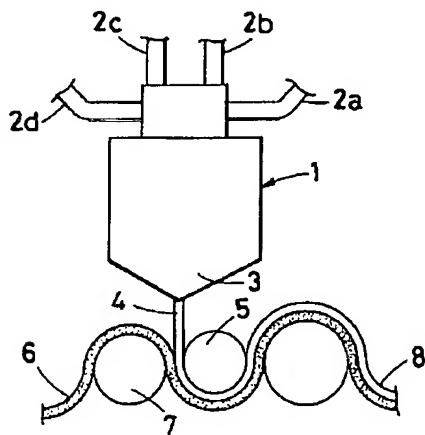
【図1】 本発明による成形用シートの製造方法を実施する共押出装置の例を示す概略図である。

【図2】 成形用シートを成形するのに用いる真空成形用金型の例を示す垂直断面概略図である。

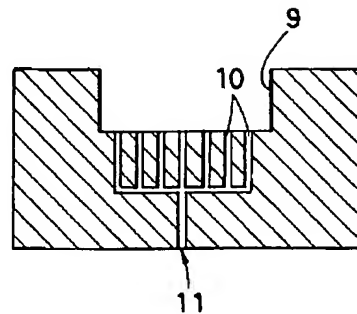
## 【符号の説明】

- 1 : 4層共押出装置
- 2a、2b、2c、2d : 樹脂導入管
- 3 : Tダイ
- 4 : 積層体シート
- 5 : 冷却引取ロール
- 6 : 発泡ポリプロピレンシート
- 7 : ラミネートロール
- 8 : 発泡体層付き積層体シート
- 9 : 円形凹所
- 10 : 真空孔
- 11 : 真空成型

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/36

27/40

27/40

// B 2 9 K 67:00

75:00

77:00

105:04

B 2 9 L 9:00

31:10

31:34

31:58